

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 1 日 (01.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/14430 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 6/10, 8/50 之 (IMANISHI, Hiroyuki) [JP/JP]. 平賀義之 (HIRAGA, Yoshiyuki) [JP/JP]. 浪松正幸 (NAMIMATSU, Masayuki) [JP/JP]. 小松 聡 (KOMATSU, Satoshi) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05674
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 24 日 (24.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (30) 優先権データ: 特願平11/238250 1999 年 8 月 25 日 (25.08.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 今西博 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR STABILIZING FLUOROCOPOLYMERS

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体の安定化方法

(57) Abstract: A method which comprises melting a melt-processable fluorocopolymer under heating and reheating the fluorocopolymer in a closed vessel in a nonstationary state at a temperature of, e.g., 130°C to the melting point of the fluorocopolymer to thereby decrease the volatile content thereof to 30 % of the initial one or below. This method makes it possible without using large equipment to decrease efficiently the volatile content of a melt-processable fluorocopolymer once molten while avoiding the contamination of the fluorocopolymer with foreign substances.

(57) 要約:

溶融加工可能な含フッ素共重合体を加熱溶融した後、閉鎖容器内で含フッ素共重合体を非静止状態で、例えば 130°C から含フッ素共重合体の融点までの範囲の温度において再加熱することにより、含フッ素共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の 30 % 以下に減少させる。これにより、異物の混入を避けながら、大型の装置を使用しなくても、一旦加熱溶融された溶融加工可能な含フッ素共重合体の揮発分含量を効率よく低減できる。

WO 01/14430 A1

明 細 書

含フッ素共重合体の安定化方法

技術分野

- 5 本発明は、含フッ素共重合体の安定化方法に関し、更に詳しくは熔融加工可能な含フッ素共重合体の熱安定性を改善する方法に関する。

背景技術

- 10 例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化共重合体から、熔融加工により最終製品を製造すると、最終製品中に揮発性物質による気泡または空隙を生じることがある。この揮発性物質は、熱および／または剪断力に対し不安定なポリマー末端およびポリマー主鎖に起因して発生する。また、熔融加工時に不安定な部位を安定化した場合であっても、加工されたポリマー中に揮発物質が残留し、上記同様、最終製品に加工すると気泡および空隙を生じることがある。

- 15 特開昭56-44883号公報は、熔融加工を行った後、開放条件下で、具体的には電気炉中で、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を皿または網上に静置して加熱することにより、共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の70%以下に減少する方法を開示している。しかし、開放条件下における処理では、加熱操作の過程において外部からの異物混入は避け難い。また、
20 静置加熱することで揮発分含量は減少できるが、共重合体の充填厚みを厚くすると、揮発分の拡散の影響を受けて処理時間が長くなる上に充填層内での処理が不均一になり、充填厚みを薄くする場合には大きい面積の皿または網が必要となり、その結果大型の装置が必要となる。

発明の開示

- 25 本発明の目的は、異物の混入を避けながら、大型の装置を使用しなくても、一旦加熱熔融された熔融加工可能な含フッ素共重合体の揮発分含量を効率よく低減できる方法を提供することである。

本発明によれば、上記目的は、熔融加工可能な含フッ素共重合体を加熱熔融した後、閉鎖容器内で含フッ素共重合体を非静止状態で再加熱することにより、含

フッ素共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の30%以下に減少させる、含フッ素共重合の安定化方法により達成される。

なお、本明細書における「揮発分含量」は、乾燥した共重合体を約10 mmHg絶対圧の下に380℃で30分間加熱した時に失われる共重合体の重量の、加熱前の乾燥共重合体重量に対する割合(%)によって表わされる。

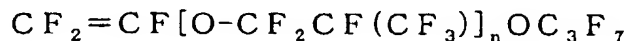
本発明の方法の対象となる熔融加工可能な含フッ素共重合体は、従来既知の熔融加工可能な含フッ素共重合体のいずれでもよく、例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン(E)およびビニリデンフロライド(VdF)からなる群から選択される少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、またはビニリデンフロライド単独重合体などが挙げられる。とりわけ、HFP含量が8~25重量%でありかつパーフルオロアルキルビニルエーテル含量が0~5重量%であるTFE-HFP-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体が好ましく例示できる。

ここでパーフルオロアルキルビニルエーテルは、好ましくは式：



(式中、mは1~6の数である。)

で表わされるビニルエーテル、または式：



(式中、nは1~4の数である。)

で表わされるビニルエーテルである。

好ましくは、熔融加工可能な含フッ素共重合体は、上記モノマーから乳化重合または懸濁重合で製造されたものである。更に、これらの重合体がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、TFE-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、またはTFE-HFP-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である場合には、共重合体は、好ましくは372℃において0.1~100 kPa・sの熔融粘度を有する。

本発明の方法は、好ましくは、含フッ素共重合体を360~430℃の温度条件で10分以下加熱し熔融した後、さらに130℃から含フッ素共重合体の融点

の範囲、好ましくは150℃から含フッ素共重合体の融点の範囲で再加熱を行う2段階の処理工程を含んでいる。

1段階目の加熱は、押出機を用いた加熱であっても、異物の混入を防止する対策の施された電気炉中において皿上に静置して行う加熱であっても良い。

- 5 1段階目の処理温度が360℃より低いと、共重合体の末端および主鎖の不安定成分が十分に安定化されず、2段階目の再加熱処理を行い、揮発分含量を低減したとしても、最終製品に溶融加工する時に発泡を生じることがある。

本発明の方法では、2段階目の加熱により、1段階目で溶融し、所望形状に加工した含フッ素共重合体の形状を維持しつつ溶融させることなく揮発分含量を減少させることが可能である。

2段階目の加熱は、130℃ないし含フッ素共重合体の融点の温度範囲で、

$$\log t = 6.12 - 0.0119T$$

(ここで、 t は処理時間(hr)、 T は処理温度(絶対温度K)である。)

で表される関係式に従って行い、揮発分を減少させる。

- 15 この際の加熱温度が130℃未満であると、処理時間がかかるだけでなく、揮発分含量を十分に減少させることができない。

2段階目の加熱は、連続で行う場合は、装置内の空塔速度が0.8m/s以下、好ましくは0.05~0.5m/sである熱風を加熱源として、または上記条件の熱風と装置壁からの伝熱との併用によって行う。

- 20 2段階目の加熱処理を連続的に行う場合には、装置内の滞留時間を均一にし、加えて排出時の物性を均質化することが望ましい。

熱風の空塔速度が0.8m/sを越えると、共重合体の仕込および排出を連続的に行う場合には、熱風の風量、圧力などの影響を受けて、共重合体が浮遊化し、混合されるので、均一な揮発成分を含む共重合体を得られるように操作を行うのが困難となる。

本発明の方法で用いる装置は、開放式ではなく、処理時には密閉できる装置であり、形状は縦型の塔でも横型の装置でも良い。

本明細書において「閉鎖容器」とは、連続式の場合であっても、回分式であっても、加熱処理中に容器内部の雰囲気と外部雰囲気と直接的に接触せず、共重合

体の出入りする部分を除いてはフィルター等によって異物粒子数や異物の最大径を管理された空気のみを装置内に導入できる装置を意味し、内部の雰囲気は必ずしも完全に外部雰囲気（大気）から遮断される必要はない。

5 本発明中において「非静止状態」とは、皿のような容器に共重合体を静置して加熱する場合を排除する意味である。例えば、連続式の場合は、共重合体の粒子が容器内で充填層状をなしており、仕込み速度に応じて装置内を連続的に移動し最終的に装置外に排出される移動層の状態を表わし、回分式の場合は、攪拌機等により共重合体を強制的に浮遊化、流動化した状態を表わす。

10 再加熱に用いる装置は、回分式でも連続式でも良いが、共重合体を連続的に仕込み、排出を行うことにより、温度の分布および揮発分の減少率の分布が比較的狭い範囲に制御され、安定して発泡の生じない含フッ素共重合体が製造できる。

縦型の連続処理装置の場合は、含フッ素共重合体を上部から仕込み、重力によって上部から下部に移動させつつ加熱し、下部から排出することによって流動させる移動層形式の装置が有利である。また横型の回分式装置の場合は、熱風式乾燥機や伝導伝熱式乾燥機のような攪拌機によって含フッ素共重合体を流動化させることが効率的である。

20 また、閉鎖容器内で強制的に熱風を送り込み加熱処理を行うことによって外部からの異物の混入を防止することができる。連続で処理を行う縦型の移動層形式装置の場合は、例えば仕込みおよび排出部にロータリーバルブを設置し、熱風により装置内の微加圧を維持することによって異物の混入を防止できる。

さらに、再加熱装置に引き続き、含フッ素共重合体を連続的に冷却する装置を設置し、最終的に充填出荷可能な温度以下に具体的には60℃以下に冷却することが可能である。

実施例

25 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

ここで、「揮発分含量」は、乾燥した共重合体を約10mmHg絶対圧の下に380℃で30分間加熱した時に失われる共重合体の重量の、加熱前の共重合体重量に対する割合（％）によって表わされる。

また、発泡試験は、厚さ2.0mmの成型シートを300℃で10分間加熱し

て溶融させた時に、目視によりシート内に気泡の発生が確認されれば「発泡あり」、確認されなければ「発泡なし」と評価する。

異物の有無は、370℃において約3mmの厚みを持ったφ120mmの円盤状シートを成型し、そのシートに含まれる異物の有無を目視で評価する。

5 実施例 1

懸濁重合で調製したTFE-HFP-パーフルオロプロピルビニルエーテル含フッ素共重合体を用いた。

この共重合体の溶融粘度は、2.3kPa・sであり、押出し前の揮発分含量は0.88重量%、ヘキサフルオロプロピレン含量が11.5重量%、パーフル
10 オロプロピルビニルエーテル含量が0.9重量%であった。

この共重合体を洗浄、乾燥した後、370℃の温度、2分間の滞留時間という条件で、内径95mm、L/D30のシリンダーを有する単軸押出機で押出加工した。押出された含フッ素共重合体はペレタイザーでペレット化した後、連続的に、200℃で5時間の滞留時間となるように設計された移動層に仕込み、再加
15 熱した。熱風はフィルタ（3μm粒子を99.97%カット）を通して異物を除去した後、0.35m/sの空塔速度で連続的に加熱源として再加熱装置に供給された。

再加熱装置の高さは3650mm、内径は850mmであり、装置下部にコーン状パンチングメタルを設置して、熱風仕込口を移動層から分離し、ペレットの
20 排出を容易にした。

再加熱装置から連続的に排出されたペレットは、引き続き冷却装置に仕込み、60℃以下に冷却し、連続的に回収した。

冷却装置から回収されたペレットの揮発分含量は0.23重量%であり、これは初期揮発分含量（0.88重量%）の26%であった。発泡試験では発泡を認められず、異物も含まれていなかった。
25

比較例 1

実施例 1 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットの揮発分含量は0.75重量%であり、発泡試験では発泡が生じた。

比較例 2

実施例 1 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットを電気炉中の皿上に約 20 mm の厚みで静置し、200℃で 5 時間再加熱を行った。再加熱後の揮発分含量は 0.31 重量% であって、初期揮発分含量の 35% まで低下し、発泡試験において発泡も起こさなかった。しかし、電気炉中での再加熱処理段階で異物が外部より混入しており、目視により黒色の異物が複数個確認された。

上記の結果を表 1 にまとめて示す。

表 1

	揮発分含量 [初期揮発分含量に対する割合]	異物の 有無	発泡試験
実施例 1	0.23 重量% [26%]	無し	発泡なし
比較例 1	0.75 重量% [85%]	無し	発泡あり
比較例 2	0.31 重量% [35%]	有り	発泡なし

実施例 2

実施例 1 で仕様したのと同じ含フッ素共重合体を、375℃の温度、2 分間の滞留時間という条件で、内径 9.5 mm、L/D が 30 のシリンダーを有する単軸押出機で押出加工した。押出加工したペレットが外部と直接接触しないように、フィルタ (3 μm 粒子を 99.97% カット) を通した空気によって移送し、235℃で 1.5 時間の滞留時間となるように設計された移動層に連続的に仕込み、実施例 1 と同様に熱風によって再加熱した。

押出機から排出されたペレットの揮発分含量は 0.14 重量% であり、これは初期揮発分含量の 16% であった。発泡試験では発泡は認められなかった。

比較例 3

実施例 2 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットの揮発分含量は 0.68 重量% であり、発泡試験では発泡が生じた。

比較例 4

実施例 2 において押出し加工後再加熱前に採取したペレットを電気炉中の皿上に約 150 mm の厚みで静置し、235℃で 1.5 時間再加熱を行った。

堆積したペレットの上層部 (ペレット堆積層の表面から深さ 25 mm までの部分) の揮発分含量は 0.18 重量% であり、発泡試験でも発泡しなかった。

一方、皿に近い下層部 (皿の表面から 0 ~ 30 mm の部分) の揮発分含量は 0.

4 1 重量%であり、初期揮発分含量の 4 7 %までしか低下しておらず、発泡試験では発泡が認められた。これは、皿上に充填したペレット層が厚く、揮発分の拡散の影響が無視できなくなり、皿の下部では十分に揮発分が低減できなかったためである。また、比較例 2 と同様に、電気炉中での再加熱処理段階で異物が外部より混入しており、複数の異物が目視により確認された。異物は上層部だけでなく、下層部でも確認された。

実施例 2 および比較例 3 - 4 の結果を表 2 にまとめて示す。

表 2

	揮発分含量 [初期揮発分含量に対する割合]	異物の 有無	発泡試験
実施例 2	0. 1 4 重量% [1 6 %]	無し	発泡なし
比較例 3	0. 6 8 重量% [7 7 %]	無し	発泡あり
比較例 4 (上層部)	0. 1 9 重量% [2 2 %]	有り	発泡なし
比較例 4 (下層部)	0. 4 1 重量% [4 7 %]	有り	発泡あり

比較例 5

実施例 2 と同様にして押出成形したペレットを、1 2 0 °C で 2 4 時間の滞留時間となるように設計された縦型円筒容器内の移動層に連続的に仕込み、再加熱した。熱風を、フィルタ (3 μ m 粒子を 9 9 . 9 7 % カット) に通した後、0 . 4 0 m / s の空塔速度で連続的に加熱源として円筒容器に供給した。円筒容器から排出されたペレットの揮発分含量は 0 . 5 6 重量%であり、初期揮発分含量の 6 4 % までしか低下しておらず、発泡試験では発泡が認められた。

請 求 の 範 囲

1. 溶融加工可能な含フッ素共重合体を加熱溶融した後、閉鎖容器内で含フッ素共重合体を非静止状態で再加熱することにより、含フッ素共重合体の揮発分含量を初期揮発分含量の30%以下に減少させることを特徴とする、含フッ素共重合の安定化方法。
2. 再加熱温度は、130℃から前記共重合体の融点までの範囲の温度である請求項1に記載の含フッ素共重合の安定化方法。
3. 再加熱処理を、閉鎖容器内への異物の混入を抑制しながら行う請求項1または2に記載の含フッ素共重合の安定化方法。
4. 前記含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレンおよびビニリデンフルオリドからなる群から選択される少なくとも2種のモノマーの共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。
5. 前記含フッ素共重合体は、ヘキサフルオロプロピレン含量が8～25重量%でありかつパーフルオロアルキルビニルエーテル含量が0～5重量%であるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である請求項4に記載の含フッ素共重合の安定化方法。
6. 再加熱に付す含フッ素共重合体は、予め360～430℃の範囲の温度で10分を越えない時間加熱して溶融された共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。
7. 含フッ素共重合体は、372℃において0.1～100kPa・sの溶融粘度を有する請求項1～6のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。
8. 閉鎖容器内で行う再加熱処理を、連続的に行う請求項1～7のいずれかに記載の含フッ素共重合の安定化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F6/10, C08F8/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F6/10, C08F8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 764668, A (Dupont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 26 March, 1997 (26.03.97), Claims & US, 6011113, A & JP, 9-87334, A	1-8
A	CA, 1248292, A (E. I. Du Pont De Nemours & Co.), 03 January, 1989 (03.01.89), Claims & JP, 60-240713, A	1-8
A	JP, 8-239420, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims (Family: none)	1-8
A	US, 4578455, A (BASF Aktiengesellschaft), 25 March, 1986 (25.03.86), Claims & EP, 120447, A & JP, 59-202205, A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2000 (21.11.00)

Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F6/10, C08F8/50		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F6/10, C08F8/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 764668, A (Dupont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 26.03.1997 (26.03.97)、特許請求の範囲 & US, 6011113, A & JP, 9-87334, A	1-8
A	CA, 1248292, A (E. I. Du Pont De Nemours & Co.), 03.01.1989 (03.01.89)、特許請求の範囲 & JP, 60-240713, A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	21.11.00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦
		4 J 8215 電話番号 03-3581-1101 内線 6827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-239420, A (三菱瓦斯化学株式会社)、17. 9 月. 1996 (17. 09. 96)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	US, 4578455, A (BASF Aktiengesellschaft)、Mar. 2 5. 1986 (25. 03. 86)、特許請求の範囲 & EP, 120447, A & JP, 59-202205, A	1-8